Spirane, Oligo- und Polyspirane mit Cyclobutanringen

Inaugural-Dissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Kurt Geibel
aus Stuttgart - Bad Cannstatt

Verlag Chemie GmbH. Weinheim Bergstraße
1961 und 1964

1963

1963 N 52

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1963

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Sonderdrucke aus Justus Liebigs Annalen der Chemie
der Bände 648 und 678

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Spirocyclische Verbindungen, I

SPIRANE, DI-, TRI- UND TETRASPIRANE

von EMIL BUCHTA und KURT GEIBEL

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Liebigs Ann. Chem. 648, 36–50 (1961)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Spirocyclische Verbindungen, I

SPIRANE, DI-, TRI- UND TETRASPIRANE

von EMIL BUCHTA und KURT GEIBEL[1]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Eingegangen am 19. Mai 1961

Es wird ein Verfahren beschrieben, das den sukzessiven Aufbau von Spiranen, Di-, Tri- und Tetraspiranen – und wahrscheinlich auch von Polyspiranen – mit Cyclobutanringen gestattet. Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexandicarbonsäure-(1.1)-diäthylester werden mit $LiAlH_4$ zu den entsprechenden 1.1-Bis-hydroxymethyl-Verbindungen reduziert. Nach Überführung in die Tosylate entstehen durch Kondensation mit Na-Malonsäurediäthylester Spirane mit *gem.*-Bis-carbäthoxy-Gruppe. Diese liefern durch erneute $LiAlH_4$-Reduktion *gem.*-Bis-hydroxymethyl-spirane, die in gleicher Reaktionsfolge in Dispiran- und Trispiran-Verbindungen übergeführt werden. Die Bis-carbäthoxy-spirane liefern einerseits durch Verseifung die Dicarbonsäuren, welche durch Decarboxylierung in die Monocarbonsäuren übergehen, andererseits durch Umsetzung mit Harnstoff Barbitursäure-Derivate (Diaza-trioxo-spirane).

Oxa-, Thia- und Aza-Spiroverbindungen sind in großer Zahl beschrieben worden. Sie stellen meist cyclische Ketale, Thioketale, Äther, Thioäther, Amine, Barbitursäurederivate usw. dar und lassen sich oft durch einfache Kondensations- bzw. Dehydratisierungsverfahren darstellen. Weitaus geringer jedoch ist die Zahl der bis heute bekanntgewordenen isocyclischen Spiran-Kohlenwasserstoffe.

Von den 16 möglichen Strukturisomeren der einfachen Spiran-Kohlenwasserstoffe mit 11 oder weniger C-Atomen konnten nur sieben dargestellt werden, nämlich: Spiro[5.5]undecan[2], Spiro[4.5]decan[2], Spiro[3.5]nonan[3], Spiro[4.4]nonan[2,4,5], Spiro[2.5]octan[2], Spiro[2.4]heptan[6,7] und Spiropentan[2]. Ferner sind bekannt: Spiro[5.6]dodecan[8], Dispiro[5.1.5.1]tetra-

[1] Aus der Diplomarbeit K. GEIBEL, Univ. Erlangen 1961.

[2] E. R. BUCHMAN, D. H. DEUTSCH und G. I. FUJIMOTO, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6228 (1953), Fußnote 2.

[3] E. R. BUCHMAN, D. H. DEUTSCH und G. I. FUJIMOTO, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6228 (1953).

[4] R. Ya. LEVINA und T. I. TANTSYREVA, [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **89**, 697 (1953) [C.A. **48**, 6972 (1954)].

[5] D. J. CRAM und B. L. VAN DUUREN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3576 (1955).

[6] Ya. M. SLOBODIN und M. V. BLINOVA, [J. allg. Chem.] **24**, 621 (1954) [C.A. **49**, 5317 (1955)].

[7] R. Ya. LEVINA, N. N. MEZENTSOVA und O. V. LEBEDEV, [J. allg. Chem.] **25**, 1097 (1955) [C.A. **50**, 3257 (1956)].

[8] G. LABER, Liebigs Ann. Chem. **588**, 79 (1954).

decan[9,10], Dispiro[5.0.5.1]tridecan[10], Dispiro[4.1.4.1]dodecan[11], Dispiro[3.1.3.1]decan[12] und Tetraspiro[3.1.1.1.3.1.1.1]hexadecan[12].

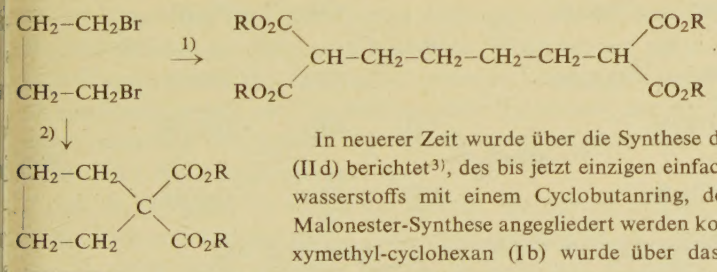
Einige Naturstoffe besitzen ebenfalls Spiranstruktur. So vor allem manche Saponine (z. B. Digitonin, Gitonin, Tigonin, Sarsasaponin), das aus einem Rubiaceen-Alkaloid isolierte Rhyncophyllin, das bei bestimmten Pilzerkrankungen der Haut Anwendung findende Griseofulvin u. a.

Während die einfachen Spiran-Kohlenwasserstoffe auf den verschiedensten Wegen gewonnen wurden, herrscht bei den angeführten Polyspiran-Kohlenwasserstoffen (mit Ausnahme des Dispiro[5.0.5.1]tridecans) *ein* Verfahren vor: Ein Cycloalkan-carbonsäurechlorid wird mit Triäthylamin behandelt, wobei sich das gebildete Keten zum Dimeren stabilisiert, das durch WOLFF-KISHNER-Reduktion oder durch Spaltung des Thioketal-Derivates mit RANEY-Nickel in den Polyspiran-Kohlenwasserstoff übergeführt wird[9-12].

Das Dispiro[5.0.5.1]tridecan wurde durch Umsetzung von Bis-cyclohexyliden mit Methylenjodid und Zn/Cu dargestellt. Aus Methylenjodid und Zn/Cu bildet sich vermutlich $JZnCH_2J$[13] (und kein Methylen, wie zuerst angenommen wurde[10]), das mit Bis-cyclohexyliden zu dem den Cyclopropanring enthaltenden Spiran-Kohlenwasserstoff weiterreagiert.

Die Bildung von Cycloalkan- und Spirankohlenwasserstoff-Derivaten mit Hilfe der Perkinschen Malonester-Synthese

W. H. PERKIN JR.[14] untersuchte vor fast 70 Jahren die Umsetzung von ω.ω′-Dihalogen-alkanen mit Na-Malonester. Dabei fand er zweierlei Reaktionsprodukte nebeneinander: 1) Das ω.ω′-Dihalogen-alkan setzt sich mit 2 Mol Malonsäurediäthylester zu Alkan-ω.ω.ω′.ω′-tetracarbonsäureestern um. 2) Das ω.ω′-Dihalogen-alkan setzt sich mit 1 Mol Malonsäurediäthylester zu Cycloalkan-dicarbonsäureestern um, z. B.:



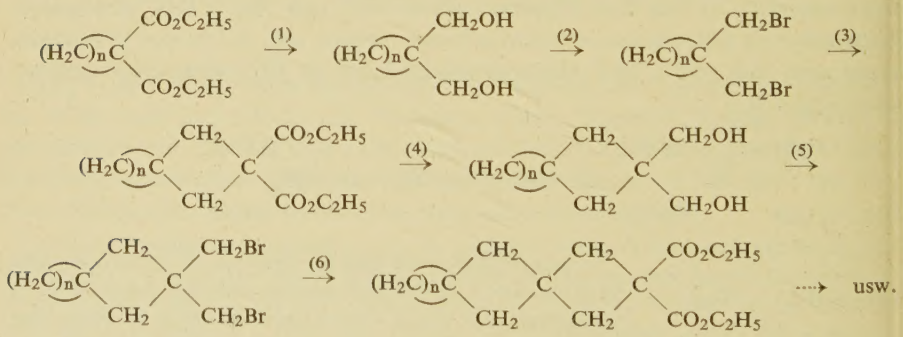
In neuerer Zeit wurde über die Synthese des Spiro[3.5]nonans (IId) berichtet[3], des bis jetzt einzigen einfachen Spiran-Kohlenwasserstoffs mit einem Cyclobutanring, der u. a. durch eine Malonester-Synthese angegliedert werden konnte. 1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan (Ib) wurde über das Tosylat Ic in das

9) H. M. WALBORSKY und E. R. BUCHMAN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6339 (1953).
10) S. D. KOCH, P. F. DONOVAN, R. M. KLISS, D. V. LOPIEKES und R. J. WINEMAN, 137. Meeting Amer. chem. Soc. **1960**, 300 [Angew. Chem. **72**, 532 (1960)].
11) H. M. WALBORSKY, J. org. Chemistry **18**, 702 (1953).
12) E. R. BUCHMAN und Mitarbeiter, "The Preparation of Spirane Hydrocarbons Containing the Cyclobutane Ring", Techn. Rep. Calif. Inst. of Technol. 1951, zit. bei E. VOGEL, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 430 (1954/58).
13) W. KIRMSE, Angew. Chem. **73**, 161 (1961).
14) Eine Zusammenfassung der Literaturangaben dieser Arbeiten findet sich bei A. W. DOX und L. YODER, J. Amer. chem. Soc. **43**, 677 (1921).

1.1-Bis-brommethyl-cyclohexan (Id) übergeführt, das mit Na-Malonsäurediäthylester in Isoamylalkohol zum Spiro[3.5]nonan-dicarbonsäure-(2.2)-diisoamylester (IIa) kondensiert wurde. Durch Verseifung und Decarboxylierung resultierte die Spiro[3.5]nonan-carbonsäure-(2) (IIb), die durch Bromierung ihres Silbersalzes zum 2-Brom-spiro[3.5]nonan (IIc) abgebaut wurde und durch Enthalogenierung mit RANEY-Nickel und Wasserstoff IId ergab.

SUKZESSIVER AUFBAU VON POLYSPIRAN-VERBINDUNGEN MIT CYCLOBUTAN-RINGEN

Nach unseren Vorstellungen sollten sich solche Polyspiran-Verbindungen auf folgendem Weg aufbauen lassen: Cycloalkan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, welche durch die oben erwähnte PERKINsche Malonester-Synthese zugänglich sind, werden mit $LiAlH_4$ zu den entsprechenden 1.1-Bis-hydroxymethyl-cycloalkanen (n = 3: -cyclobutan; n = 4: -cyclopentan; n = 5: -cyclohexan) reduziert (1). – Diese Diole werden in die 1.1-Bis-brommethyl-cycloalkane übergeführt (2). – Durch eine Malonester-Synthese lassen sich geminale Spiran-dicarbonsäure-diäthylester gewinnen (3). – Diese kann man nun – entsprechend den Cycloalkan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylestern – mit $LiAlH_4$ zu geminalen Bis-hydroxymethyl-spiranen reduzieren (4). – Daraus werden dann die geminalen Bis-brommethyl-spirane (5) und mit Hilfe einer Malonester-Synthese geminale Dispiran-dicarbonsäure-diäthylester (6) dargestellt. Durch weitere, den Reaktionsfolgen (4), (5) und (6) entsprechende Umsetzungen gelangt man schließlich zu Trispiran-, Tetraspiran-Verbindungen usw.



SPIROCYCLISCHE VERBINDUNGEN AUSGEHEND VOM CYCLOHEXAN-DICARBONSÄURE-(1.1)-DIÄTHYLESTER

Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester[15,16] (Ia) wurde mit $LiAlH_4$ zum 1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan (Ib) reduziert. Da aber die Ausbeuten an Ia nicht befriedigten, stellten wir Ib nach folgendem Verfahren[17] her: 1.2.3.6-Tetrahydro-

[15] A. W. DOX und L. YODER, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1366 (1921).
[16] V. P. GOLMOV, [J. allg. Chem.] **22**, 1944 (1952) [C.A. **47**, 9267 (1953)].
[17] R. W. SHORTRIDGE, R. A. CRAIG, K. W. GREENLEE, J. M. DERFER und C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. **70**, 946 (1948).

benzaldehyd wurde in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Formaldehyd durch eine Aldolkondensation mit nachfolgender CANNIZZARO-Reaktion zum 1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexen-(3) umgesetzt, das mit RANEY-Nickel im Autoklaven zu Ib hydriert wurde.

Da die Umsetzung von Ib mit PBr_3 nur 27 % d.Th.[17] an Id ergab, folgten wir den Angaben von E. R. BUCHMAN[3]: Ib wurde in das Tosylat Ic umgewandelt und mit NaBr in Diäthylenglykol (sogen. Tosylat-Methode[18]) mit einer Gesamtausbeute von 53 % d.Th. (bezogen auf Ib) in Id übergeführt. Während sich Id in Isoamylalkohol mit Na-Malonsäurediäthylester zum Spiro[3.5]nonan-dicarbonsäure-(2.2)-diisoamylester (IIa) umsetzen ließ[3], konnten wir Id mit Na-Malonester in Xylol nicht zum Spiro[3.5]nonan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IIe) umsetzen; wir erhielten beim sauren Aufarbeiten unverändertes Id, Malonsäurediäthylester und Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester, der sich durch Kondensation von Malonsäurediäthylester über Aceton-tricarbonsäuretriäthylester bei der Siedetemperatur des Xylols bildet[19,20].

Da E. R. BUCHMAN und Mitarbeiter[3] den Spiranester IIa über das Dibromid Id nur in 28-proz. Ausbeute, über Ic und Id jedoch nur in 20.7-proz. Ausbeute (bezogen auf Ic) erhielten, setzten wir das Tosylat Ic direkt mit Na-Malonsäurediäthylester zu IIe um. Es sind nämlich Beispiele dafür bekannt, daß Tosylate empfindlicher Alkohole direkt mit Malonester bei guten Ausbeuten zur Reaktion gebracht werden können[21–25].

Durch 55stdg. Erhitzen von Na-Malonsäurediäthylester und Ic in siedendem Xylol konnten wir IIe in 60-proz. Ausbeute erhalten. Um den Verlust an Natrium (bedingt durch Bildung des Na-Salzes des Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters) auszugleichen, wandten wir einen 10- bis 15-proz. Na-Überschuß und die dreifache der für die Umsetzung benötigten Menge Malonester an. Wir versetzten die erkaltete Reaktionsmischung mit der eben notwendigen Menge Wasser, um die Na-Salze der *p*-Toluolsulfonsäure und des Phloroglucinesters in Lösung zu bringen und trennten die alkalisch reagierende wäßrige Schicht, ohne anzusäuern, von der Xylolphase ab. Dadurch erreichten wir, daß der störende Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester nicht in die Xylolphase gelangt.

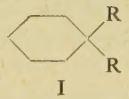
Der als farbloses Öl anfallende Spiro[3.5]nonan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IIe) wurde mit $LiAlH_4$ zum 2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.5]nonan (IIf), einer festen, in Äther mäßig löslichen Verbindung, reduziert. IIf bildete mit *p*-Toluolsulfo-

[18] A. ROEDIG, in HOUBEN-WEYL-MÜLLER, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 5/4, S. 408ff., Verlag G. Thieme, Stuttgart 1960.
[19] H. LEUCHS und A. GESERICK, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4171 (1908).
[20] A. BAEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3454 (1885).
[21] E. BUCHTA und G. SCHEUERER, Chem. Ber. **89**, 996 (1956).
[22] D. A. SHIRLEY und J. R. ZEITZ JR., J. org. Chemistry **18**, 1591 (1953).
[23] P. RUGGLI, O. LEUPIN und A. BUSINGER, Helv. chim. Acta **24**, 339 (1941).
[24] W. BRAKER, E. J. PRIBYL und W. A. LOTT, J. Amer. chem. Soc. **69**, 866 (1947).
[25] F. MUTH, in HOUBEN-WEYL-MÜLLER[18], Bd. 9, S. 679 (1955).

chlorid das Tosylat IIg, das sich mit einer xylolischen Lösung von Na-Malonsäure-diäthylester in der oben beschriebenen Weise zum Dispiro[3.1.5.1]dodecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IIIa) umsetzte. Durch Verseifung erhielten wir die Dispiro-[3.1.5.1]dodecan-dicarbonsäure-(2.2) (IIIb), die beim Schmelzpunkt unter Decarboxylierung in die Dispiro[3.1.5.1]dodecan-carbonsäure-(2) (IIIc) übergeht.

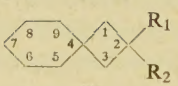
Weiterhin konnten wir IIIa durch $LiAlH_4$-Reduktion in das 2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.5.1]dodecan (IIId) und dieses in das Tosylat IIIe umwandeln.

IIe und IIIa kondensierten wir in einer absol. methanolischen Lösung von Mg-Methylat mit Harnstoff[26] zu 2.4-Diaza-1.3.5-trioxo-dispiro[5.1.5.1]tetradecan (IV) bzw. 2.4-Diaza-1.3.5-trioxo-trispiro[5.1.1.5.1.1]heptadecan (V). Beide Verbindungen kristallisieren aus höheren Alkoholen in glänzenden, farblosen Schuppen und beginnen sich knapp unterhalb ihrer relativ hohen Schmelzpunkte teilweise zu zersetzen.



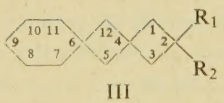
I

Ia: $R = CO_2C_2H_5$
b: $R = CH_2OH$
c: $R = CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$
d: $R = CH_2Br$



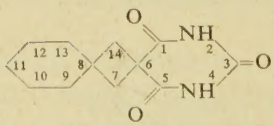
II

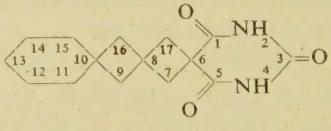
IIa: $R_1 = R_2 = CO_2 \cdot iso\text{-}C_5H_{11}$
b: $R_1 = H$, $R_2 = CO_2H$
c: $R_1 = H$, $R_2 = Br$
d: $R_1 = R_2 = H$
e: $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$
f: $R_1 = R_2 = CH_2OH$
g: $R_1 = R_2 = CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$



III

IIIa: $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$
b: $R_1 = R_2 = CO_2H$
c: $R_1 = H$, $R_2 = CO_2H$
d: $R_1 = R_2 = CH_2OH$
e: $R_1 = R_2 = CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$

IV 

 V

SPIROCYCLISCHE VERBINDUNGEN AUSGEHEND VOM CYCLOPENTAN-DICARBONSÄURE-(1.1)-DIÄTHYLESTER

Die $LiAlH_4$-Reduktion des Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylesters[16,27] (VIa) lieferte 1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclopentan[6,28] (VIb), das mit *p*-Toluolsulfo-

[26] H. LUND, Kong. dansk. Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **13**, Nr. 13 (1935) [C. **1936** I, 2095].

[27] A. I. VOGEL, J. chem. Soc. [London] **1929**, 1476, und zwar S. 1487.

[28] W. M. SCHUBERT und S. M. LEAHY JR., J. Amer. chem. Soc. **79**, 381 (1957).

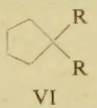
chlorid in das Tosylat VIc umgewandelt wurde; durch Umsetzung mit Na-Malonester in siedendem Xylol erhielten wir den Spiro[3.4]octan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (VIIa) in 49.5-proz. Ausbeute. Die Verseifung ergab die Spiro[3.4]octan-dicarbonsäure-(2.2) (VIIb), die bei ihrem Schmelzpunkt unter Decarboxylierung in die Spiro[3.4]octan-carbonsäure-(2) (VIIc) übergeht.

VIIa konnte durch $LiAlH_4$-Reduktion in 2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.4]octan (VIId) umgewandelt und dieses mit *p*-Toluolsulfochlorid zum Tosylat VIIe umgesetzt werden. Es reagierte mit Na-Malonester in siedendem Xylol mit 80-proz. Ausbeute zum Dispiro[3.1.4.1]undecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (VIIIa) weiter, dessen Verseifung zur Dispiro[3.1.4.1]undecan-dicarbonsäure-(2.2) (VIIIb) führte. Bei ihrem Schmelzpunkt geht sie unter Decarboxylierung in die Dispiro[3.1.4.1]undecan-carbonsäure-(2) (VIIIc) über.

Durch $LiAlH_4$-Reduktion von VIIIa gelangten wir zum 2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.4.1]undecan (VIIId). Dessen Tosylat VIIIe wurde analog VIIe mit Na-Malonester zum Trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IXa) umgesetzt (Ausbeute 78 % d. Th.). Die Verseifung ergab die Trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-dicarbonsäure-(2.2) (IXb), die bei ihrem Schmelzpunkt unter Decarboxylierung in die Trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-carbonsäure-(2) (IXc) übergeht.

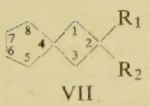
Weiterhin konnten wir IXa durch $LiAlH_4$-Reduktion in das 2.2-Bis-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan (IXd) und dieses in das Tosylat IXe umwandeln.

Die Ester VIIa, VIIIa und IXa wurden in absol. methanolischer Lösung von Mg-Methylat mit Harnstoff zu 9.11-Diaza-8.10.12-trioxo-dispiro[4.1.5.1]tridecan (X),

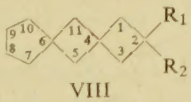


VI

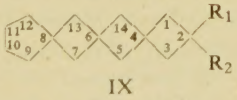
VIa: R = $CO_2C_2H_5$
b: R = CH_2OH
c: R = $CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$



VII

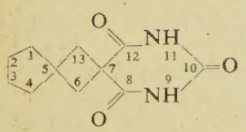


VIII

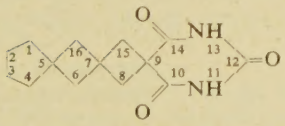


IX

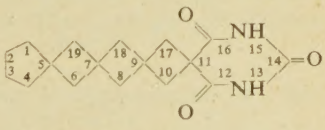
VII, VIII, IX a: $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$
b: $R_1 = R_2 = CO_2H$
c: $R_1 = H$, $R_2 = CO_2H$
d: $R_1 = R_2 = CH_2OH$
e: $R_1 = R_2 = CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$



X



XI



XII

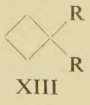
11.13-Diaza-10.12.14-trioxo-trispiro[4.1.1.5.1.1]hexadecan (XI) und 13.15-Diaza-12.14.16-trioxo-tetraspiro[4.1.1.1.5.1.1.1]nonadecan (XII) kondensiert. Sie kristallisieren aus höheren Alkoholen in farblosen, glänzenden Schuppen, die sich bereits unterhalb ihres Schmelzpunktes zu zersetzen beginnen.

SPIROCYCLISCHE VERBINDUNGEN AUSGEHEND VOM CYCLOBUTAN-DICARBONSÄURE-(1.1)-DIÄTHYLESTER

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester[29] (XIIIa) reduzierten wir nach W. M. SCHUBERT und S. M. LEAHY JR.[28] mit $LiAlH_4$ zum 1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutan (XIIIb) und setzten dieses zum Tosylat XIIIc um. In einer Ausbeute von 57 % d.Th. entstand daraus durch 12stdg. Erhitzen mit Na-Malonester in Xylol der Spiro[3.3]-heptan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (XIVa). Seine Verseifung lieferte die Spiro-[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2) (XIVb), welche beim Schmelzpunkt unter Decarboxylierung in die Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2) (XIVc) übergeht.

Die $LiAlH_4$-Reduktion von XIVa führte zum 2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.3]-heptan (XIVd), dessen Tosylat XIVe analog XIIIc in 76.5-proz. Ausbeute den Dispiro-[3.1.3.1]decan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (XVa) erbrachte. Seine Verseifung lieferte die Di-spiro[3.1.3.1]decan-dicarbonsäure-(2.2) (XVb), die bei ihrem Schmelzpunkt unter Decarboxylierung in die Dispiro[3.1.3.1]decan-carbonsäure-(2) (XVc) übergeht.

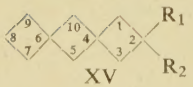
Weiterhin konnte XVa durch $LiAlH_4$-Reduktion in das 2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.3.1]decan (XVd) und dieses in das Tosylat XVe umgewandelt werden.



XIII

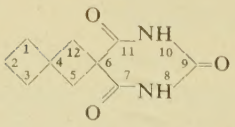
XIIIa: $R = CO_2C_2H_5$
b: $R = CH_2OH$
c: $R = CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$

XIV

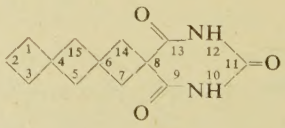


XV

XIV, XVa: $R_1 = R_2 = CO_2C_2H_5$
b: $R_1 = R_2 = CO_2H$
c: $R_1 = H$, $R_2 = CO_2H$
d: $R_1 = R_2 = CH_2OH$
e: $R_1 = R_2 = CH_2OSO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(p)$



XVI



XVII

[29] G. B. HEISIG und F. H. STODOLA, Org. Syntheses **23**, 16 (1943).

XIVa und XVa wurden mit Harnstoff in absol. methanolischer Lösung in Gegenwart von Mg-Methylat zu 8.10-Diaza-7.9.11-trioxo-dispiro[3.1.5.1]dodecan (XVI) bzw. 10.12-Diaza-9.11.13-trioxo-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan (XVII) kondensiert. Sie besitzen die gleichen Eigenschaften wie die oben erwähnten Diaza-trioxo-spirane.

Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFER, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der VAN'T HOFF-STIFTUNG danken wir vielmals für die Förderung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE[30]

1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan (Ib). – In einen 500-ccm-Dreihalskolben (mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 8 g $LiAlH_4$ und 150 ccm absol. Äther gegeben. Unter Rühren läßt man eine Lösung von 40 g *Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester*[15] (Ia) in 150 ccm absol. Äther so zutropfen, daß der Äther mäßig siedet. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, danach in Eis gekühlt und langsam mit 10 ccm Eiswasser versetzt. Nun wird 6*n* HCl zugetropft, bis sich alles Hydroxyd gelöst hat. Um die Wasserlöslichkeit des Diols Ib herabzusetzen, sättigt man mit NaCl. Die Ätherschicht wird abgetrennt und die milchig-trübe wäßrige Phase dreimal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherphasen werden mit 1 *n* HCl, dann nacheinander mit gesättigter NaCl-, $NaHCO_3$- und nochmals mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die Ätherlösung wird über Na_2SO_4 getrocknet und verdampft; letzte Ätherreste werden i. Vak. beseitigt. Es hinterbleiben 24.5 g (96.5 %) fast farblose Kristalle vom Schmp. 93°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 99°.

$C_8H_{16}O_2$ (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 Gef. C 66.75 H 11.11

Spiro[3.5]nonan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IIe). In einem 500-ccm-Kolben werden 13.8 g *Natrium* in 75 ccm absol. Xylol granuliert. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit weiteren 400 ccm absol. Xylol in einen mit Rührer, Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr versehenen 1-*l*-Dreihalskolben übergeführt. Unter Rühren läßt man dann 125 g *Malonsäure-diäthylester* zutropfen und erhitzt, nachdem sich das meiste Natrium umgesetzt hat, im Ölbad (150–160°). Zur fast klaren Lösung gibt man 113 g *Ic*[31] (vgl. S. 39) und erhitzt 50–55 Stdn. (Ölbadtemperatur etwa 150°). Nach dem Erkalten gibt man unter Rühren gerade so viel Wasser zu, daß sich der gebildete Niederschlag löst. Die braunrot gefärbte Flüssigkeit wird vom Xylol abgetrennt und zweimal mit Xylol ausgezogen. Die vereinigten Xylolphasen werden dann mit 1*n* HCl, anschließend mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. verdampft. Der Rückstand wird mit der doppelten Menge Äthanol versetzt und mit Eis/Kochsalz gekühlt. Das ausgeschiedene, nicht umgesetzte Tosylat (65 g) wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Die vereinigten äthanolischen Filtrate werden vom Äthanol

[30] Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

[31] Nach E. R. BUCHMAN und Mitarbb.[3] soll der Schmp. 74–74.5 betragen. Wir fanden einen Schmp. von 89° und haben die Substanz deshalb analysiert.

$C_{22}H_{28}O_6S_2$ (452.6) Ber. C 58.38 H 6.24 S 14.17 Gef. C 58.59 H 6.40 S 14.17

befreit; der Malonester wird i. Vak. entfernt und IIe i. Hochvak. fraktioniert. Ausbeute 17 g (60 % d. Th., bez. auf umgesetztes Tosylat) farbloses Öl vom $Sdp._{0,2}$ 109–110°.

$C_{15}H_{24}O_4$ (268.3) Ber. C 67.13 H 9.02 Gef. C 66.97 H 8.94

2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.5]nonan (IIf). – In einen 1-*l*-Dreihalskolben werden 9 g $LiAlH_4$ und 250 ccm absol. Äther gegeben und dazu, wie bei der Darstellung von Ib beschrieben, 50.5 g *IIe* in 150 ccm absol. Äther getropft. Die Aufarbeitung geschieht in gleicher Weise, nur daß die Ätherphase vor dem Abtrennen der wäßrigen Schicht mit genügend Butanol versetzt wird, da sich das gebildete IIf in Äther nur mäßig löst. Die wäßrige Schicht wird mehrmals mit Butanol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Zuerst wird der Äther, dann i. Vak. das Butanol entfernt. Der Rückstand liefert aus Benzol 23.8 g (68.5 %) farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 118°.

$C_{11}H_{20}O_2$ (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94 Gef. C 71.78 H 10.60

2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.5]nonan-ditosylat (IIg). – 23.8 g *IIf* werden in 165 ccm trockenem *Pyridin* gelöst. Nach Kühlung auf 0° gibt man unter Rühren langsam 54 g *p-Toluolsulfochlorid* in kleinen Portionen zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich Pyridin-hydrochlorid in langen Nadeln ab. Nach 2 Stdn. nimmt man die Mischung aus dem Eisbad und läßt sie über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Unter gutem Rühren läßt man sie zu einem Gemisch aus 200 ccm konz. HCl und 200 g Eis fließen, wobei sich das Tosylat kristallin abscheidet. Nach einigem Stehenlassen saugt man ab, wäscht mit 1 *n* HCl, dann mit Wasser und kristallisiert aus Propanol um; farblose Blättchen vom Schmp. 143°. Ausbeute 57.5 g (90 %).

$C_{25}H_{32}O_6S_2$ (492.6) Ber. C 60.95 H 6.55 S 13.01 Gef. C 60.74 H 6.54 S 13.06

Dispiro[3.1.5.1]dodecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IIIa). – 3 g *Natrium* werden, wie bei der Darstellung von IIe beschrieben, granuliert, mit insgesamt 150 ccm absol. Xylol versetzt, mit 32 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt und dazu 24.6 g *IIg* gegeben. Nach 10stdg. Kochen wird analog aufgearbeitet, wobei jedoch kein Tosylat zurückerhalten wird. Nach Entfernen des Äthanols und des Malonesters wird i. Hochvak. destilliert; Ausbeute 12 g (78 %) farbloses Öl vom $Sdp._{0,1}$ 120°.

$C_{18}H_{28}O_4$ (308.4) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.98 H 9.20

Dispiro[3.1.5.1]dodecan-dicarbonsäure-(2.2) (IIIb). – Zu 3 g *IIIa* wird eine Lösung von 2.5 g *KOH* in 20 ccm absol. Äthanol gegeben und unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Er wird mit wenig absol. Äthanol gewaschen und in 15 ccm Wasser gelöst. Die Lösung läßt man unter Rühren zu 3 ccm 50-proz. Schwefelsäure tropfen und saugt nach kräftigem Kühlen die ausgeschiedene Dicarbonsäure ab. Sie wird mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 204° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure IIIc). Ausbeute 2.4 g (95 %).

$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.65 H 7.86

Dispiro[3.1.5.1]dodecan-carbonsäure-(2) (IIIc). 1.26 g *IIIb* werden in einem Reagenzglas im Ölbad auf *220°* erhitzt und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis kein CO_2 mehr entweicht (etwa 5–10 Min.). Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen zerkleinert

und aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 53°. Ausbeute 0.7 g (67 %). Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren beträgt der Schmp. 70°.

$C_{13}H_{20}O_2$ (208.3) Ber. C 74.96 H 9.68 Gef. C 74.93 H 9.38

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.5.1]dodecan (IIId). – In einen 250-ccm-Dreihalskolben gibt man, wie bei der Darstellung von IIf beschrieben, 1.5 g $LiAlH_4$ und 30 ccm absol. Äther und tropft eine Lösung von 4 g *IIIa* in 30 ccm absol. Äther zu. Die Aufarbeitung geschieht analog. Durch Umkristallisieren aus Benzol werden 1.83 g (63 %) lange, flache Nadeln vom Schmp. 130° erhalten.

$C_{14}H_{24}O_2$ (224.3) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 75.25 H 10.81

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.5.1]dodecan-ditosylat (IIIe). – 1 g *IIId* wird – analog IIg – in 10 ccm *Pyridin* gelöst und mit 1.9 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt. Das rohe Tosylat wird aus Propanol umkristallisiert. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp. 110°; Ausbeute 2.02 g (84.5 %).

$C_{28}H_{36}O_6S_2$ (532.7) Ber. C 63.13 H 6.81 S 12.04
Gef. 63.09 6.72 13.47 11.34

1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclopentan[6,28] (VIb). – In einen 2-*l*-Dreihalskolben gibt man, wie bei der Darstellung von Ib beschrieben, 20 g $LiAlH_4$ und 500 ccm absol. Äther und tropft eine Lösung von 90 g *Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester*[27] (VIa) in 250 ccm absol. Äther zu. Die Aufarbeitung geschieht analog. Ausbeute 49 g (90 %) Rohprodukt, das direkt weiterverarbeitet werden kann. Zur Analyse wird aus Benzol umkristallisiert; farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 93.5° (Lit.[6]: 91–93°, Lit.[28]: 95–96°).

$C_7H_{14}O_2$ (130.2) Ber. C 64.58 H 10.84 Gef. C 64.75 H 10.63

1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclopentan-ditosylat (VIc). – 49 g *VIb* werden in 300 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und unter Kühlung – analog IIg – mit 160 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und weiterverarbeitet. Das Rohprodukt bildet aus Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 113°; Ausbeute 131 g (79 %).

$C_{21}H_{26}O_6S_2$ (438.5) Ber. C 57.51 H 5.98 S 14.62 Gef. C 57.87 H 6.07 S 14.52

Spiro[3.4]octan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (VIIa). – 13.3 g *Natrium* werden, wie bei der Darstellung von IIe beschrieben, granuliert, mit insgesamt 450 ccm absol. Xylol versetzt, mit 125 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt und dazu 110 g *VIc* gegeben. Nach 50–55stdg. Kochen wird aufgearbeitet, wobei 14 g nicht umgesetztes Tosylat zurückerhalten werden. Nach dem Entfernen des Äthanols und des Malonesters wird i. Hochvak. destilliert; Ausbeute 27.5 g (49.5 %) farbloses Öl vom $Sdp._{0,2}$ 104–105°.

$C_{14}H_{22}O_4$ (254.3) Ber. C 66.11 H 8.72 Gef. C 66.16 H 8.82

Spiro[3.4]octan-dicarbonsäure-(2.2) (VIIb). 5 g *VIIa* werden mit 4.4 g *KOH* in 30 ccm absol. Äthanol unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Er wird abgesaugt, mit wenig absol. Äthanol gewaschen und in 20 ccm Wasser gelöst. Die Lösung läßt man unter Rühren zu 5 ccm 50-proz. Schwefelsäure tropfen und saugt nach kräftigem Kühlen die abgeschiedene Dicarbonsäure ab. Sie wird mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 2.8 g (72 %) farblose Nadeln vom Schmp. 183° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure VIIc).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.66 H 7.15

Spiro[3.4]octan-carbonsäure-(2) (VIIc). – 1.5 g *VIIb* werden in einem 5-ccm-CLAISEN-Kölbchen im Ölbad 10 Min. bei *195°* gehalten. Wenn die CO_2-Entwicklung beendet ist, läßt man abkühlen und destilliert die Säure i.Vak. ab. Ausbeute 0.95 g (82 %) fast reine Säure vom $Sdp._{11}$ 137.5° und Schmp. 39°. Zur Analyse wird in wenig 40-proz. Essigsäure gelöst, in Kohlensäureschnee gekühlt und sofort abgesaugt.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.22 H 9.14

2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.4]octan (VIId). – In einem 2-*l*-Dreihalskolben werden, wie bei der Darstellung von IIf beschrieben, 18.5 g $LiAlH_4$ und 500 ccm absol. Äther gegeben und 110 g *VIIa* in 250 ccm absol. Äther zugetropft. Die Aufarbeitung geschieht analog. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man 57.5 g (78 %) lange, farblose Nadeln vom Schmp. 106°.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.54 H 10.66 Gef. C 70.73 H 10.77

2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.4]octan-ditosylat (VIIe). – 57.5 g *VIId* werden in 600 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und – analog IIg – mit 142 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und weiterverarbeitet. Das rohe Tosylat bildet aus Propanol farblose, flache Nadeln oder Schuppen vom Schmp. 128.5°; Ausbeute 127 g (78.5 %).

$C_{24}H_{30}O_6S_2$ (478.6) Ber. C 60.22 H 6.32 S 13.40 Gef. C 60.24 H 6.06 S 13.40

Dispiro[3.1.4.1]undecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (VIIIa). – 13.5 g *Natrium* werden, wie bei der Darstellung von IIe beschrieben, granuliert, mit insgesamt 450 ccm absol. Xylol versetzt, mit 128 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt und dazu 127 g *VIIe* gegeben. Nach 10stdg. Kochen wird aufgearbeitet, wobei 5 g nicht umgesetztes Tosylat zurückgewonnen werden. Nach Entfernen des Äthanols und des Malonesters wird i.Vak. destilliert; Ausbeute 60 g (80 %) farbloses Öl vom $Sdp._{0.04}$ 108°.

$C_{17}H_{26}O_4$ (294.4) Ber. C 69.36 H 8.90 Gef. C 69.25 H 8.45

Dispiro[3.1.4.1]undecan-dicarbonsäure-(2.2) (VIIIb). – 6.5 g *VIIIa* werden mit 5 g *KOH* in 50 ccm absol. Äthanol unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Er wird abgesaugt, mit wenig absol. Äthanol gewaschen und in 30 ccm Wasser gelöst. Die Lösung läßt man unter Rühren zu 7 ccm 50-proz. Schwefelsäure tropfen und saugt nach Kühlen die abgeschiedene Dicarbonsäure ab. Sie wird mit eiskaltem Wasser gewaschen und aus 20-proz. Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute 5 g (95 %) farblose Nadeln vom Schmp. 193° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure VIIIc). Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren Schmp. 200° (Decarboxylierung).

$C_{13}H_{18}O_4$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.42 H 7.46

Dispiro[3.1.4.1]undecan-carbonsäure-(2) (VIIIc). – 0.8 g *VIIIb* werden in einem Reagenzglas im Ölbad 10 Min. bei *215°* belassen. Wenn die CO_2-Entwicklung beendet ist, läßt man abkühlen und kristallisiert den zerkleinerten Schmelzkuchen aus 50-proz. Essigsäure um; farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 52°. Ausbeute 0.4 g (61 %). Nach nochmaligem Umkristallisieren beträgt der Schmp. 53°.

$C_{12}H_{18}O_2$ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.06 H 9.11

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.4.1]undecan (VIIId). – In einen 1-*l*-Dreihalskolben werden, wie bei der Darstellung von IIf beschrieben, 8 g $LiAlH_4$ und 250 ccm absol. Äther ge-

geben und 50 g *VIIIa* in 150 ccm absol. Äther zugetropft. Die Aufarbeitung geschieht analog. Aus Benzol erhält man 29.5 g (82.5 %) lange, farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 136°.

$C_{13}H_{22}O_2$ (210.3) Ber. C 74.24 H 10.54 Gef. C 74.52 H 10.68

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.4.1]undecan-ditosylat (VIIIe). – 29 g *VIIId* werden in 150 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und – analog IIg – mit 58 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und weiterverarbeitet. Das rohe Tosylat bildet aus Propanol sehr lange, flache, farblose Nadeln vom Schmp. 118°; Ausbeute 58 g (82 %). Zur Analyse wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 119.5°.

$C_{27}H_{34}O_6S_2$ (518.7) Ber. C 62.52 H 6.61 S 12.36 Gef. C 62.71 H 6.31 S 12.62

Trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IXa). – 5.7 g *Natrium* werden, wie bei der Darstellung von IIe beschrieben, granuliert, mit insgesamt 200 ccm absol. Xylol versetzt, mit 53 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt und dazu 57 g *VIIIe* gegeben. Nach 8stdg. Kochen wird aufgearbeitet (es wurde kein Tosylat zurückerhalten). Nach Entfernen des Äthanols und des Malonesters wird i. Hochvak. destilliert; $Sdp._{0.01}$ 131–141°. Die Redestillation liefert 29 g (78 %) farbloses Öl vom $Sdp._{0.01}$ 126°.

$C_{20}H_{30}O_4$ (334.4) Ber. C 71.82 H 9.04 Gef. C 72.18 71.79 H 8.99 8.94

Trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-dicarbonsäure-(2.2) (IXb). – Zu 3.3 g *IXa* wird eine Lösung von 2.5 g *KOH* in 20 ccm absol. Äthanol gegeben und analog IIIb weitergearbeitet. Die rohe Dicarbonsäure wird aus 20-proz. Essigsäure umkristallisiert; Ausbeute 2.5 g (91 %) farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 180°. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren beträgt der Schmp. 183°.

$C_{16}H_{22}O_4$ (278.3) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 69.54 H 7.95

Trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-carbonsäure-(2) (IXc). – 1.2 g *IXb* werden in einem 5-ccm-Claisen-Kölbchen im Ölbad 10 Min. bei *195°* gehalten. Wenn die CO_2-Entwicklung beendet ist, läßt man abkühlen und destilliert die Säure i. Vak. ab. Ausbeute 0.65 g (64 %) fast reine Säure vom $Sdp._{11}$ 191° und Schmp. 49°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 70-proz. Essigsäure flache, farblose Nadeln vom Schmp. 51°.

$C_{15}H_{22}O_2$ (234.3) Ber. C 76.88 H 9.46 Gef. C 77.22 H 9.30

2.2-Bis-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan (IXd). – In einen 500-ccm-Dreihalskolben gibt man, wie bei der Darstellung von IIf beschrieben, 4 g $LiAlH_4$ und 100 ccm absol. Äther und tropft dazu eine Lösung von 20.5 g *IXa* in 75 ccm absol. Äther. Die Aufarbeitung geschieht analog. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man 13.5 g (88 %) lange, farblose Nadeln vom Schmp. 153°. Nach nochmaligem Umkristallisieren Schmp. 154°.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 76.51 H 10.31

2.2-Bis-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-ditosylat (IXe). 13 g *IXd* werden in 50 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und – analog IIg – mit 23 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und weiterverarbeitet. Das rohe Tosylat bildet aus Äthanol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 119°; Ausbeute 18.3 g (63.5 %). Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 122°.

$C_{30}H_{38}O_6S_2$ (558.7) Ber. C 64.48 H 6.86 S 11.48 Gef. C 64.37 H 7.01 S 11.71

1.1-Bis-hydroxymethyl-cyclobutan-ditosylat (XIIIc). – *Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester*[29] (XIIIa) wird nach W. M. SCHUBERT und M. LEAHY JR.[28] mit $LiAlH_4$ zu XIIIb reduziert. 25 g *XIIIb* werden – analog IIg – in 180 ccm trockenem *Pyridin* gelöst, mit 90 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und weiterverarbeitet. Das Rohprodukt liefert aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 95°. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol beträgt der Schmp. 96.5°; Ausbeute 81 g (89 %).

$C_{20}H_{24}O_6S_2$ (424.5) Ber. C 56.58 H 5.70 S 15.11 Gef. C 56.90 H 5.84 S 15.00

Spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (XIVa). – 10 g *Natrium* werden, wie bei der Darstellung von IIe beschrieben, granuliert, mit insgesamt 450 ccm absol. Xylol versetzt, mit 120 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt und dazu 80 g *XIIIc* gegeben. Nach 12stdg. Kochen wird aufgearbeitet, wobei man jedoch kein Tosylat zurückerhält. Nach Entfernen des Äthanols und des Malonesters wird i.Vak. destilliert; Ausbeute 26 g (57 %) farbloses Öl vom $Sdp._{0,3}$ 94.5° bzw. $Sdp._{0,2}$ 87°.

$C_{13}H_{20}O_4$ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 64.51 H 8.43

Spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2) (XIVb). – Zu 2.4 g *XIVa* gibt man 2.5 g *KOH* in 20 ccm absol. Äthanol. Die Weiterverarbeitung geschieht analog IIIb. Die rohe Dicarbonsäure liefert aus heißem Wasser 1.4 g (76 %) farblose Kristalle vom Schmp. 199°. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die Substanz bei 200° unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure XIVc.

$C_9H_{12}O_4$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 Gef. C 58.88 H 6.46

Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2) (XIVc). – 0.9 g *XIVb* werden in einem kleinen Reagenzglas im Ölbad bei *210°* gehalten, bis kein CO_2 mehr entweicht (etwa 3–5 Min.). Nach dem Erkalten gibt man 10 ccm Äther hinzu und filtriert. Nach Entfernen des Äthers wird aus einem 1-ccm-CLAISEN-Kölbchen destilliert; Ausbeute 0.51 g (75 %) vom $Sdp._{12}$ 126–127°. Beim Anreiben erstarrt das Destillat zu langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 25°.

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.48 H 8.54

2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.3]heptan (XIVd). – In einen 500-ccm-Dreihalskolben werden, analog der Darstellung von IIf, 4.5 g $LiAlH_4$ und 150 ccm absol. Äther gegeben und 20 g *XIVa* in 100 ccm absol. Äther zugetropft. Die Aufarbeitung geschieht analog. Aus Benzol werden 12 g (92.5 %) lange, farblose Nadeln vom Schmp. 95–96° erhalten. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren beträgt der Schmp. 98.5°.

$C_9H_{16}O_2$ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.46 H 10.39

2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.3]heptan-ditosylat (XIVe). – 11.5 g *XIVd* werden – analog IIg – in 80 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und mit 31 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt. Das Rohprodukt bildet aus Äthanol farblose, lange Nadeln vom Schmp. 106°; Ausbeute 33 g (97 %). Nach nochmaligem Umkristallisieren beträgt der Schmp. 108°.

$C_{23}H_{28}O_6S_2$ (464.6) Ber. C 59.46 H 6.08 S 13.80 Gef. C 59.56 H 6.12 S 13.97

Dispiro[3.1.3.1]decan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (XVa). – 3.2 g *Natrium* werden, wie bei der Darstellung von IIe beschrieben, granuliert, mit insgesamt 150 ccm absol. Xylol versetzt, mit 30 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt und dazu 27 g *XIVe* gegeben. Nach 8stdg. Kochen wird aufgearbeitet, wobei kein Tosylat zurückerhalten wird. Nach Entfernen des

Äthanols und des Malonesters wird i. Vak. destilliert; Ausbeute 12.5 g (76.5 %) farbloses Öl vom $Sdp._{0.05}$ 102°.

$C_{16}H_{24}O_4$ (280.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.59 H 8.69

Dispiro[3.1.3.1]decan-dicarbonsäure-(2.2) (XVb). – 2.8 g *XVa* werden – analog IIIb – verseift und weiterverarbeitet. Die rohe Dicarbonsäure liefert aus heißem Wasser 1.87 g (83.5 %) farblose Kristalle vom Schmp. 195°. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die Substanz bei 202° (Decarboxylierung).

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.53 H 7.00

Dispiro[3.1.3.1]decan-carbonsäure-(2) (XVc). – 1.2 g *XVb* werden in einem Reagenzglas im Ölbad bei *215°* gehalten, bis kein CO_2 mehr entweicht (etwa 5 Min.). Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen zerkleinert und aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert. Die beim Kühlen mit Eis/Kochsalz sich abscheidenden Kristalle schmelzen bei 44°. Ausbeute 0.8 g (84 %). Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren beträgt der Schmp. 47°.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.21 H 8.91

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.3.1]decan (XVd). – In einen 250-ccm-Dreihalskolben gibt man, wie bei der Darstellung von IIf beschrieben, 1.5 g $LiAlH_4$ und 50 ccm absol. Äther und tropft dazu eine Lösung von 5.6 g *XVa* in 50 ccm absol. Äther. Die Aufarbeitung geschieht analog. Aus Benzol erhält man 2.3 g (59 %) farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 116.5°.

$C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.54 H 10.45

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.3.1]decan-ditosylat (XVe). – 1 g *XVd* wird in 10 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und – analog IIg – mit 2.1 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und weiterverarbeitet. Das rohe Tosylat bildet aus Äthanol farblose Nadeln (Schmp. 117°). Zur Analyse wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 119.5°.

$C_{26}H_{32}O_6S_2$ (504.6) Ber. C 61.88 H 6.39 S 12.71 Gef. C 62.21 H 6.49 S 12.66

Harnstoffderivate der Dicarbonsäuren

H. Lund[26] empfiehlt für die Kondensation substituierter Malonester mit Harnstoff zu Barbitursäurederivaten anstelle von Na-Alkoholat das Mg-Alkoholat. Wir folgten seiner Anregung für die Darstellung der im folgenden beschriebenen Barbitursäurederivate.

0.5 g *Magnesium*-Späne nach Grignard werden in der Wärme in 25–30 ccm absol. *Methanol* gelöst. Zu der Mg-Methylat-Lösung wird 1 g *Harnstoff* gegeben. Wenn dieser sich bei gelindem Erwärmen gelöst hat, gibt man 2.5 g des entsprechenden *Spiran-dicarbonsäure-diäthylesters* zu und hält noch weitere 12 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 60°. Das ausgefallene Mg-Salz wird abgesaugt und mit 20 ccm 6*n* HCl tüchtig verrührt. Das Barbitursäurederivat wird nach dem Trocknen aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

2.4-Diaza-1.3.5-trioxo-dispiro[5.1.5.1]tetradecan (IV). – Aus *Spiro[3.5]nonan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester* (IIe) erhält man, nach dem Umkristallisieren aus Butanol, 1.4 g (63 %) IV als farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 265–266° (Zers.).

$C_{12}H_{16}N_2O_3$ (236.3) Ber. C 61.00 H 6.83 N 11.86 Gef. C 61.51 H 6.79 N 11.63

2.4-Diaza-1.3.5-trioxo-trispiro[5.1.1.5.1.1]heptadecan (V). Aus *Dispiro[3.1.5.1]dodecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester* (IIIa) erhält man, nach dem Umkristallisieren aus Butanol, 1.42 g (63.5 %) V als farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 289–292° (Zers.).

$C_{15}H_{20}N_2O_3$ (276.3) Ber. C 65.19 H 7.30 N 10.14 Gef. C 65.77 H 7.19 N 10.38

9.11-Diaza-8.10.12-trioxo-dispiro[4.1.5.1]tridecan (X). Aus *Spiro[3.4]octan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester* (VIIa) erhält man, nach dem Umkristallisieren aus Propanol, 1.6 g (74 %) X als farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 278° (Zers.).

$C_{11}H_{14}N_2O_3$ (222.2) Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.60 Gef. C 59.33 H 5.96 N 12.99

11.13-Diaza-10.12.14-trioxo-trispiro[4.1.1.5.1.1]hexadecan (XI). – Aus *Dispiro[3.1.4.1]-undecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester* (VIIIa) erhält man, nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol, 1.8 g (81 %) XI als farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 297° (Zers.).

$C_{14}H_{18}N_2O_3$ (262.3) Ber. C 64.10 H 6.92 N 10.68 Gef. C 63.62 H 6.68 N 10.85

13.15-Diaza-12.14.16-trioxo-tetraspiro[4.1.1.1.5.1.1.1]nonadecan (XII). – Aus *Trispiro-[3.1.1.4.1.1]tetradecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester* (IXa) erhält man, nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol, 1.74 g (76.5 %) XII als farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 295° (Zers.).

$C_{17}H_{22}N_2O_3$ (302.4) Ber. C 67.52 H 7.33 N 9.27 Gef. C 67.73 H 7.30 N 9.54

8.10-Diaza-7.9.11-trioxo-dispiro[3.1.5.1]dodecan (XVI). – Aus *Spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester* (XIVa) erhält man, nach dem Umkristallisieren aus Propanol, 1.6 g (73.5 %) XVI als farblose, flache Blättchen vom Schmp. 257–258° (teilweise Zers.).

$C_{10}H_{12}N_2O_3$ (208.2) Ber. C 57.68 H 5.81 N 13.46 Gef. C 57.51 H 5.63 N 13.50

10.12-Diaza-9.11.13-trioxo-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan (XVII). – Aus *Dispiro[3.1.3.1]-decan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester* (XVa) erhält man, nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol, 1.75 g (79 %) XVII als farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 288° (Zers.).

$C_{13}H_{16}N_2O_3$ (248.3) Ber. C 62.89 H 6.50 N 11.28 Gef. C 62.86 H 6.34 N 11.44

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Spirocyclische Verbindungen, III

Tri-, Tetra- und Pentaspirane sowie Oligo- und Polyspiran-kohlenwasserstoffe

von Emil Buchta und Kurt Geibel

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Liebigs Ann. Chem. **678**, 53–66 (1964)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Spirocyclische Verbindungen, III[1]

Tri-, Tetra- und Pentaspirane sowie Oligo- und Polyspiran-Kohlenwasserstoffe

von Emil Buchta und Kurt Geibel[2]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 4. November 1963

Nach dem in der I. Mitteilung beschriebenen Verfahren werden weitere Tri- und Tetraspirane sowie Pentaspirane mit Cyclobutan-Ringen dargestellt. Die Kohlenwasserstoffe XXIX – XXXVI entstehen durch Dimerisierung der aus den Säurechloriden (Ib, IIf, IIIf, IVb und IX – XII) durch HCl-Abspaltung intermediär gebildeten Ketene zu Oligo- und Polyspiranen (XIII – XX) mit zentralem Cyclobutandion-(1.3)-Ring. Diese werden mit Dithioäthylenglykol in Gegenwart von BF_3-ätherat zu den Tetrathia-Verbindungen XXI – XXVIII umgesetzt, deren Entschwefelung nach Wolfrom-Karabinos gelingt.

Tri-, Tetra- und Pentaspirane

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.5.1]dodecan-ditosylat[3] (Ia) wurde mit Natriummalonsäurediäthylester zum Trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IIa) kondensiert. Dessen Verseifung lieferte die Dicarbonsäure IIb, die beim Schmelzpunkt unter Decarboxylierung *Trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan-carbonsäure-(2)* (IIc) ergab.

Durch $LiAlH_4$-Reduktion von IIa gelangten wir zum 2.2-Bis-hydroxymethyltrispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan (IId). Dessen Tosylat IIe wurde analog Ia mit Natrium-malonsäurediäthylester zum Tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan-dicarbon-

[1] II. Mitteilung: E. Buchta und W. Theuer, Liebigs Ann. Chem. **666**, 81 (1963).

[2] Teil der Dissertation K. Geibel, Univ. Erlangen-Nürnberg 1963, vgl. Vorträge von E. Buchta auf der Chemiedozenten-Tagung in Greifswald am 24. 4. 1963 und im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Bukarest am 16. 9. 1963.

[3] E. Buchta und K. Geibel, Liebigs Ann. Chem. **648**, 36 (1961).

säure-(2.2)-diäthylester (IIIa) umgesetzt. Durch Verseifung erhielten wir die Dicarbonsäure IIIb, welche oberhalb ihres Schmelzpunkts unter Decarboxylierung in *Tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan-carbonsäure-(2)* (IIIc) überging.

Schließlich konnte IIIa mit $LiAlH_4$ zum 2.2-Bis-hydroxymethyl-tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan (IIId) reduziert und dieses in das Tosylat IIIe umgewandelt werden.

I

Ia: R' = R'' = CH_2OSO_2-C_6H_4-CH_3(*p*)
b: R' = H, R'' = COCl

II

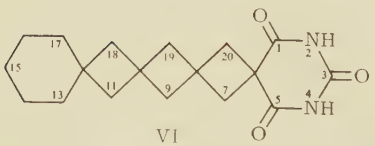
III

IIa, IIIa: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CO_2H
c: R' = H, R'' = CO_2H
d: R' = R'' = CH_2OH
e: R' = R'' = CH_2OSO_2-C_6H_4-CH_3(*p*)
f: R' = H, R'' = COCl

In gleicher Weise wurde aus 2.2-Bis-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecanditosylat[3] (IVa) und Natrium-malonsäurediäthylester der Diester Va erhalten, dessen Verseifung die Dicarbonsäure Vb lieferte. Aus ihr entstand oberhalb des Schmelzpunkts unter Decarboxylierung *Tetraspiro[3.1.1.1.4.1.1.1]heptadecan-carbonsäure-(2)* (Vc).

IVa: R' = R'' = CH_2OSO_2-C_6H_4-CH_3(*p*)
b: R' = H, R'' = COCl

Va: R' = R'' = $CO_2C_2H_5$
b: R' = R'' = CO_2H
c: R' = H, R'' = CO_2H
d: R' = R'' = CH_2OH
e: R' = R'' = CH_2OSO_2-C_6H_4-CH_3(*p*)



VI

VII

VIII

Durch $LiAlH_4$-Reduktion von Va gelangte man zum 2.2-Bis-hydroxymethyl-tetraspiro[3.1.1.1.4.1.1.1]heptadecan (Vd), das mit *p*-Toluolsulfochlorid das Tosylat Ve bildete.

IIa, IIIa und Va kondensieren in absol. methanol. Mg-methylat-Lösung[3] mit Harnstoff zu 2.4-Diaza-1.3.5-trioxo-tetraspiro[5.1.1.1.5.1.1.1]eicosan (VI) bzw. den höheren Spiranen VII und VIII.

Oligo- und Polyspiran-kohlenwasserstoffe

Das in der II. Mitteilung[1] erwähnte Verfahren von E. Wedekind führt, ausgehend von entspr. Säurechloriden, über Ketene zu tetrasubstituierten Cyclobutandion-(1.3)-Derivaten (Keten-Dimeren).

Es wurde u. a. zur Darstellung von 7.14-Dioxo-dispiro[5.1.5.1]tetradecan[4a, b], 6.12-Dioxo-dispiro[4.1.4.1]dodecan[5], 5.10-Dioxo-dispiro[3.1.3.1]decan[6] und Dioxo-dioxa-polyspiranen[1] herangezogen. Dagegen schlug der Versuch, aus Cyclopropancarbonsäurechlorid zum 4.8-Dioxo-dispiro[2.1.2.1]octan zu gelangen, fehl[7].

Kürzlich berichteten Erickson und Kitchens[8] über eine Trimerisierungsreaktion des Dimethylketens. Zwar bildet sich durch HCl-Abspaltung mit Hilfe eines tertiären Amins aus Isobutyrylchlorid vorwiegend 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutandion-(1.3), doch konnte daraus mit Natrium-methylat als Katalysator in siedendem Toluol 2.2.4.4.6.6-Hexamethyl-cyclohexantrion-(1.3.5) erhalten werden.

Wir führten die Säurechloride IX, Ib, IIf, IIIf, X, XI, IVb und XII[16] durch HCl-Abspaltung mit Triäthylamin in absol. Benzol (hauptsächlich nach Angaben von Walborsky und Buchman[4a]) in die *Dioxo-oligo-* und *Dioxo-polyspirane* XIII–XX über und setzten diese in Gegenwart von BF_3-ätherat mit Dithioäthylenglykol um. Anfängliche Schwierigkeiten, die dadurch entstanden waren, daß die *Tetrathia-Verbindungen* XXI–XXVIII als Harze anfielen, konnten durch Zugabe eines großen Überschusses an BF_3-ätherat behoben werden.

Die *Entschwefelung* zu den *Spiran-Kohlenwasserstoffen* XXIX–XXXVI wurde mit Raney-Nickel in Benzol/Äthanol nach Wolfrom und Karabinos[9] vorgenommen. Diese Methode erschien uns geeignet, weil bei der relativ niedrigen Temperatur in neutraler Lösung keine Aufspaltung oder Umlagerung zu befürchten war.

[4a] H. M. Walborsky und E. R. Buchman, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6339 (1953). [4b] P. F. Donovan, S. A. Liebman und S. D. Koch, J. org. Chemistry **28**, 2451 (1963).

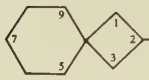
[5] H. M. Walborsky, J. org. Chemistry **18**, 702 (1953).

[6] E. R. Buchman und Mitarbeiter, „The Preparation of Spirane Hydrocarbons Containing the Cyclobutane Ring", Techn. Rep. Calif. Inst. of Technol., 1951; zit. bei E. Vogel, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 430 (1954/58); vgl. auch. Lit.[10], dort Fußnoten 5 und 5a.

[7] H. M. Walborsky, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4962 (1952).

[8] J. L. E. Erickson und G. C. Kitchens, J. org. Chemistry **27**, 460 (1962).

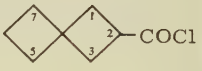
[9] M. L. Wolfrom und J. V. Karabinos, J. Amer. chem. Soc. **66**, 909 (1944).



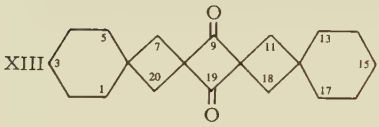
IX

X

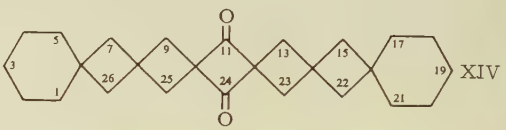
XI



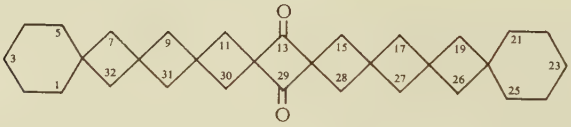
XII



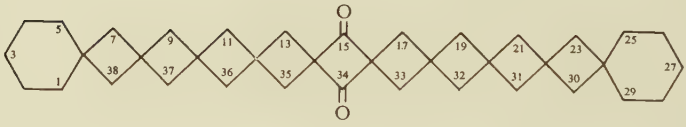
XIII



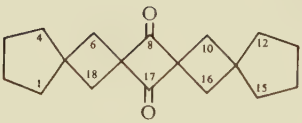
XIV



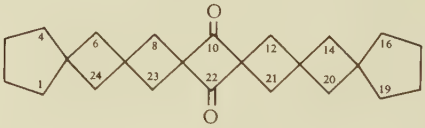
XV



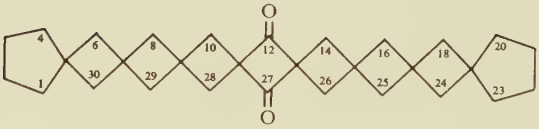
XVI



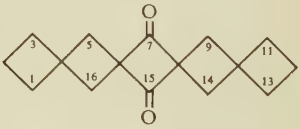
XVII



XVIII



XIX

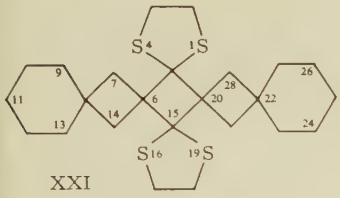


XX

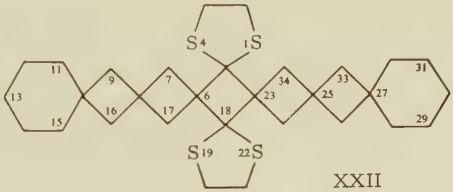
Die Empfindlichkeit des Cyclobutandion-(1.3)-Rings gegenüber wäßrigen Säuren schließt z. B. die Reduktion nach CLEMMENSEN aus, da Ringaufspaltung eintritt, wie am 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutandion-(1.3) gezeigt werden konnte[10]. Es ist auch berichtet worden, daß Ketoketen-Dimere beim Erhitzen mit basischen Agenzien eine Spaltung des Cyclobutandion-(1.3)-Rings unter Bildung von β-Oxocarbonsäuren erleiden[11]. Die Reduktion nach

[10] H. L. HERZOG und E. R. BUCHMAN, J. org. Chemistry **16**, 99 (1951).

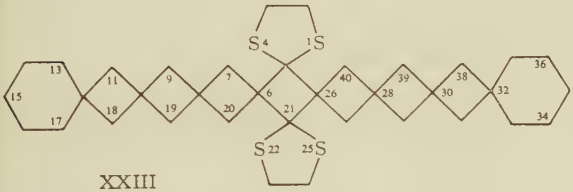
[11] H. STAUDINGER, *Die Ketene*, Enke-Verlag, Stuttgart 1912; s. auch R. H. HASEK, R. D. CLARK, E. U. ELAM und R. G. NATIONS, J. org. Chemistry **27**, 3106 (1962).



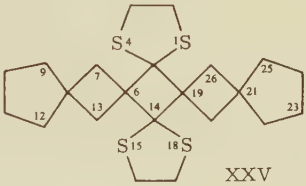
XXI



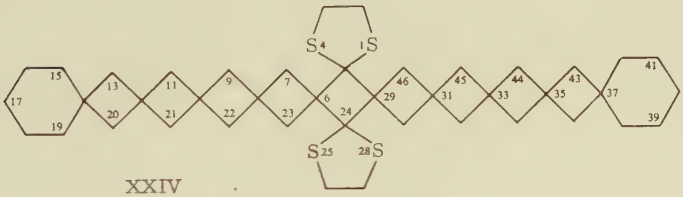
XXII



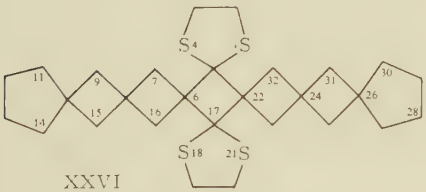
XXIII



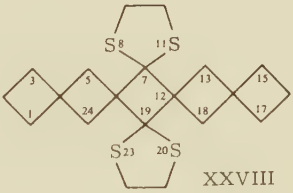
XXV



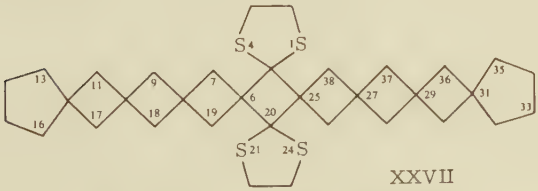
XXIV



XXVI



XXVIII



XXVII

HUANG-MINLON ist ebenfalls nicht geeignet, da bei Einwirkung von Hydrazin auf 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutandion-(1.3) Ringspaltung und Kondensation zum 3-Isopropyl-4,4-dimethyl-pyrazolon-(5) erfolgt [12]. Dagegen war es möglich, aus den Cyclobutandion-(1.3)-

[12] R. H. HASEK, E. U. ELAM und J. C. MARTIN, J. org. Chemistry **26**, 4340 (1961); vgl. Zit.[4b].

Derivaten teils durch WOLFF-KISHNER-Reduktion, teils durch Entschwefelung der Thioketale nach WOLFROM-KARABINOS[9] mit RANEY-Nickel die Kohlenwasserstoffe zu erhalten[4–6].

Die IR-Spektren der genannten Kohlenwasserstoffe wurden aufgenommen[13] und von XXX, XXXII und XXXVI die Molekulargewichte bestimmt.

XXIX

XXX

XXXI

XXXII

XXXIII

XXXIV

XXXV

XXXVI

Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFER, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle *Schmelzpunkte* sind unkorrigiert.

Spirancarbonsäuren und Derivate

Trispiro[3.1.1.5.1.1 pentadecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IIa). – In einem 500-ccm-Kolben werden 16.7 g *Natrium* in 80 ccm absol. Xylol granuliert. Nach dem Erkalten wird dieses mit weiteren 470 ccm absol. Xylol in einen 1-*l*-Dreihalskolben (mit Rührer, Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr) übergeführt. Unter Rühren läßt man dann 157 g *Malon-*

[13] Vgl. die Dissertation von K. GEIBEL[2].

säurediäthylester zutropfen und erhitzt, nachdem sich das meiste Natrium umgesetzt hat, im Ölbad (150–160°). Zur fast klaren Lösung gibt man 172.5 g *2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.5.1-dodecan-ditosylat*[3] (Ia) und hält 8–10 Stdn. bei etwa 150° (Bad). Nach dem Erkalten gibt man unter Rühren gerade so viel Wasser zu, daß sich der gebildete Niederschlag löst. Das braunrote Öl wird vom Xylol abgetrennt und 2mal mit Xylol ausgezogen. Die vereinigten Xylolphasen werden mit 1*n* HCl, anschließend mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. verdampft. Der Malonester wird i. Vak. entfernt und IIa fraktioniert. Farbloses Öl vom $Sdp._{0.05}$ 134°; Ausbeute 90 g (80%).

$C_{21}H_{32}O_4$ (348.5) Ber. C 72.38 H 9.26 Gef. C 72.46 H 9.35

Trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan-dicarbonsäure-(2.2) (IIb). — 20 g *IIa* werden mit 9.5 g *KOH* in 300 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser destilliert man das Äthanol ab und läßt die wäßrige Lösung zu 25 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Wasser unter Rühren tropfen. Die Dicarbonsäure wird abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen; Ausbeute 16.5 g (98%). Zur Analyse wird aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 203° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure IIc).

$C_{17}H_{24}O_4$ (292.4) Ber. C 69.83 H 8.27 Gef. C 70.06 H 8.13

Trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan-carbonsäure-(2) (IIc). — 16.5 g *IIb* werden 10 Min. bei *210°* (Ölbad) gehalten. Wenn die CO_2-Entwicklung beendet ist, läßt man abkühlen und kristallisiert das zerkleinerte Produkt (13.5 g = 96%) aus 60-proz. Essigsäure um. Farblose Blättchen vom Schmp. 85°.

$C_{16}H_{24}O_2$ (248.3) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.62 H 9.81

2.2-Bis-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.5.1.1]-pentadecan (IId). — In einen 1-*l*-Dreihalskolben gibt man 9 g gepulvertes $LiAlH_4$ und 250 ccm absol. Äther. Dann läßt man die Lösung von 68 g *IIa* in 160 ccm absol. Äther so zutropfen, daß der Äther mäßig siedet. Es wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, in Eis gekühlt und langsam mit 10 ccm Eiswasser versetzt. Nun läßt man 6*n* HCl zutropfen, bis sich alles Hydroxyd gelöst hat. Falls sich IId in Äther nicht völlig löst, wird die Ätherschicht abgetrennt und die wäßrige Phase zuerst mit Butanol und anschließend mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Zuerst wird der Äther, dann i. Vak. das Butanol entfernt. Der Rückstand (21.5 g = 42%) wird 2mal aus Benzol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 154°.

$C_{17}H_{28}O_2$ (264.4) Ber. C 77.22 H 10.67 Gef. C 77.22 H 10.58

Ditosylat IIe: 20.5 g *IId* werden in 100 ccm trockenem *Pyridin* suspendiert. Nach Kühlung auf 0° gibt man unter Rühren langsam 32.5 g *p-Toluolsulfochlorid* in kleinen Portionen zu; es scheidet sich Pyridin-hydrochlorid in langen Nadeln ab. Man nimmt die Mischung nach 2 Stdn. aus dem Eisbad, läßt sie 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und gibt sie dann unter kräftigem Rühren zu einem Gemisch aus konz. Salzsäure und Eis, wobei sich IIe kristallin abscheidet. Man wäscht die Kristalle mit 1*n* HCl, dann mit Wasser und kristallisiert zuerst aus Äthanol/Propanol (2:1), dann aus Propanol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 141°; Ausbeute 40.5 g (91%).

$C_{31}H_{40}O_6S_2$ (572.8) Ber. C 65.00 H 7.04 S 11.20 Gef. C 64.92 H 6.73 S 10.96

Tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IIIa). — 3.6 g granuliertes *Natrium* werden analog der Darstellung von IIa mit insgesamt 120 ccm absol. Xylol versetzt, mit 34 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt und dann 40.5 g *IIe* zugegeben. Nach 8stdg. Kochen arbeitet man auf, entfernt Xylol sowie restlichen Malonester und destilliert. Farbloses Öl vom Sdp.$_{0.01}$ 154°; Ausbeute 23.5 g (85%).

$C_{24}H_{36}O_4$ (388.5) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.35 H 9.41

Tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan-dicarbonsäure-(2.2) (IIIb). — 20 g *IIIa* werden mit 8.7 g *KOH* in 250 ccm Äthanol, analog der Darstellung von IIb, verseift; Ausbeute 16 g (93%). Zur Analyse wird aus 70-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 207° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure IIIc).

$C_{20}H_{28}O_4$ (332.4) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.04 H 8.09

Tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan-carbonsäure-(2) (IIIc). - 16 g *IIIb* werden 10 Min. bei *210°* (Ölbad) gehalten. Wenn die CO_2-Entwicklung beendet ist, läßt man abkühlen; Ausbeute 13.7 g (98%). Zur Analyse wird aus 70-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 87°.

$C_{19}H_{28}O_2$ (288.4) Ber. C 79.12 H 9.79 Gef. C 79.17 H 9.74

2.2-Bis-hydroxymethyl-tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan (IIId). — In einen 100-ccm-Dreihalskolben gibt man, analog der Darstellung von IId, 0.25 g gepulvertes $LiAlH_4$ sowie 20 ccm absol. Äther und läßt eine Lösung von 2 g *IIIa* in 10 ccm absol. Äther zutropfen. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Salzsäure wird das in Äther kaum lösliche IIId abgesaugt, die im Filtrat befindliche Ätherphase mit dem festen IIId zusammengegeben und der Äther verdampft. Ausbeute 1.2 g (77%) farblose Blättchen vom Schmp. 164° (aus Benzol).

$C_{20}H_{32}O_2$ (304.5) Ber. C 78.89 H 10.59 Gef. C 78.76 H 10.32

Ditosylat IIIe: 300 mg *IIId* werden, analog der Darstellung von IIe, in 1.5 ccm *Pyridin* suspendiert und mit 420 mg *p-Toluolsulfochlorid* versetzt. Das rohe Ditosylat wird aus wenig Methanol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 101°; Ausbeute 350 mg (58%).

$C_{34}H_{44}O_6S_2$ (612.8) Ber. C 66.63 H 7.24 S 10.46 Gef. C 66.58 H 7.17 S 10.38

Tetraspiro[3.1.1.1.4.1.1.1]heptadecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (Va). - 1.7 g granuliertes *Natrium* werden, analog der Darstellung von IIa, mit insgesamt 75 ccm absol. Xylol versetzt, mit 16 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt und dann 17.5 g *2.2-Bis-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-ditosylat*[3] (IVa) zugegeben. Nach 4stdg. Kochen wird aufgearbeitet. Das Xylol wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit dem doppelten Vol. Äthanol versetzt und mit Eis/NaCl gekühlt. Das ausgeschiedene, nicht umgesetzte Ditosylat IVa (4 g) wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Die vereinigten äthanol. Filtrate werden vom Äthanol befreit, der Malonester wird i. Vak. entfernt und Va destilliert; Sdp.$_{0.01}$ 151 bis 161°. Die Redestillation liefert 7 g (81.5%) farbloses Öl vom Sdp.$_{0.01}$ 143°.

$C_{23}H_{34}O_4$ (374.5) Ber. C 73.76 H 9.15 Gef. C 73.49 H 9.37

Tetraspiro[3.1.1.1.4.1.1.1]heptadecan-dicarbonsäure-(2.2) (Vb). — 1.9 g *Va* werden mit 1.3 g *KOH* in 20 ccm Äthanol, analog IIb, verseift. Die rohe Dicarbonsäure wird aus 60-proz. Essigsäure umkristallisiert; Ausbeute 1.2 g (74%) farblose Blättchen vom Schmp. 196—197° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure Vc).

$C_{19}H_{26}O_4$ (318.4) Ber. C 71.67 H 8.23 Gef. C 71.75 H 8.16

Tetraspiro[3.1.1.1.4.1.1.1]heptadecan-carbonsäure-(2) (Vc). 0.6 g *Vb* werden im Reagenzglas 10 Min. bei *210°* (Ölbad) gehalten. Wenn die CO_2-Entwicklung beendet ist, läßt man abkühlen und kristallisiert 2mal aus 70-proz. Essigsäure um. Farblose Blättchen vom Schmp. 72°; Ausbeute 0.48 g (93%).

$C_{18}H_{26}O_2$ (274.4) Ber. C 78.79 H 9.55 Gef. C 78.70 H 9.56

2.2-Bis-hydroxymethyl-tetraspiro[3.1.1.1.4.1.1.1]heptadecan (Vd). — In einen 100-ccm-Dreihalskolben gibt man, analog der Darstellung von IId, 0.5 g gepulvertes $LiAlH_4$ und 25 ccm absol. Äther. Dazu läßt man eine Lösung von 3.14 g *Va* in 25 ccm absol. Äther tropfen. Die Aufarbeitung geschieht analog IId. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 161 bis 162° (aus Benzol); Ausbeute 1.8 g (74%).

$C_{19}H_{30}O_2$ (290.4) Ber. C 78.57 H 10.41 Gef. C 79.00 H 10.39

Ditosylat Ve: 580 mg *Vd* werden in 5 ccm *Pyridin* gelöst und, analog der Darstellung von IIe, mit 840 mg *p-Toluolsulfochlorid* verarbeitet. Das rohe Ditosylat (770 mg = 70.5%) wird 2mal aus Methanol umkristallisiert; lange, farblose Nadeln vom Schmp. 101°.

$C_{33}H_{42}O_6S_2$ (598.8) Ber. C 66.19 H 7.07 S 10.71 Gef. C 66.37 H 7.11 S 10.68

Harnstoffderivate der Dicarbonsäuren

Zur Darstellung wurde die früher[14] angegebene Vorschrift benutzt.

2.4-Diaza-1.3.5-trioxo-tetraspiro[5.1.1.1.5.1.1.1]eicosan (VI). — Aus *IIa* erhält man nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol 1.63 g (71.5%) VI als farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 313° (Zers.).

$C_{18}H_{24}N_2O_3$ (316.4) Ber. C 68.33 H 7.65 N 8.85 Gef. C 68.46 H 7.70 N 9.03

2.4-Diaza-1.3.5-trioxo-pentaspiro[5.1.1.1.1.5.1.1.1.1]tricosan (VII). — Aus *IIIa* gewinnt man nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol 1.8 g (78%) VII als farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 292° (Zers.).

$C_{21}H_{28}N_2O_3$ (356.4) Ber. C 70.76 H 7.92 N 7.86 Gef. C 70.92 H 7.87 N 8.10

15.17-Diaza-14.16.18-trioxo-pentaspiro[4.1.1.1.1.5.1.1.1.1]docosan (VIII). - Aus *Va* werden nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol 0.7 g (76.5%) VIII als farblose Schuppen vom Schmp. 292° (Zers.) erhalten.

$C_{20}H_{26}N_2O_3$ (342.4) Ber. C 70.15 H 7.65 N 8.18 Gef. C 70.07 H 7.60 N 8.13

Säurechloride

Allgemeine Vorschrift: Die *Spirancarbonsäuren* läßt man mit der angegebenen Menge *Thionylchlorid* 2 Stdn. stehen, kocht danach noch 1 Stde. unter Rückfluß und entfernt i. Vak. das überschüssige Thionylchlorid. Die nach der Vakuumdestillation erhaltenen Säurechloride sind für die Weiterverarbeitung genügend rein.

Spiro[3.5]nonan-carbonsäure-(2)-chlorid (IX). - 26 g *Spiro[3.5]-nonan-carbonsäure-(2)*[15] (durch Verseifung von Spiro[3.5]nonan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester[3] und Decarboxylierung der daraus entstandenen Dicarbonsäure[15] erhalten) und 45 ccm $SOCl_2$ liefern 27 g (93.5%) farbloses Öl vom Sdp.$_{11}$ 106.5—107°.

---

[14] Lit.[3], dort S. 49.

[15] E. R. Buchman, D. H. Deutsch und G. I. Fujimoto, J. Amer. chem. Soc. 75, 6228 (1953).

Dispiro[3.1.5.1]dodecan-carbonsäure-(2)-chlorid (Ib). — 10 g *Dispiro[3.1.5.1]dodecan-carbonsäure-(2)*[3] und 10 ccm $SOCl_2$ ergeben 8.5 g (78%) farbloses Öl vom $Sdp._{10}$ 140.5 bis 141.5°.

Trispiro[3.1.5.1.1]pentadecan-carbonsäure-(2)-chlorid (IIf). — 13 g *IIc* und 10 ccm $SOCl_2$ liefern 12 g (85.5%) farbloses Öl vom $Sdp._{0.1}$ 124°.

Tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan-carbonsäure-(2)-chlorid (IIIf). — 13.7 g *IIIc* und 10.5 ccm $SOCl_2$ ergeben 13 g (89%) farbloses Öl vom $Sdp._{0.1}$ 142—143°.

Spiro[3.4]octan-carbonsäure-(2)-chlorid (X). — Aus 17 g *Spiro[3.4]octan-carbonsäure-(2)*[3] und 16.2 ccm $SOCl_2$ erhält man 18 g (93.5%) farbloses Öl vom $Sdp._{10}$ 90°.

Dispiro[3.1.4.1]undecan-carbonsäure-(2)-chlorid (XI). — 17 g *Dispiro[3.1.4.1]undecan-carbonsäure-(2)*[3] und 15 ccm $SOCl_2$ ergeben 15 g (80.5%) farbloses Öl vom $Sdp._{10}$ 126°.

Trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-carbonsäure-(2)-chlorid (IVb). Aus 15 g *Trispiro[3.1.1.4.1.1]tetradecan-carbonsäure-(2)*[3] und 10 ccm $SOCl_2$ werden 13.5 g (83%) farbloses Öl vom $Sdp._{0.1}$ 106—107° erhalten.

Dioxo-spirane

Allgemeine Vorschrift: In einen 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) läßt man zum im absol. Benzol gelösten *Säurechlorid* unter N_2 und Rühren eine absol. benzol. Lösung von reinem *Triäthylamin* tropfen; dann rührt man noch 8 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und mehrmals mit Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit verd. Salzsäure und anschließend mit Wasser geschüttelt, die Benzolphase wird abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand gut von anhaftendem öligem Nebenprodukt durch Absaugen befreit. Die gelblichen Kristalle werden aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Dioxime: Etwa 250 mg *Dioxo-Verbindung* und 250 mg *Hydroxylamin*-hydrochlorid werden in 5 ccm Pyridin/absol. Äthanol (1 : 1) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Wasserbad). Das Lösungsmittelgemisch wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 3 ccm Wasser verrührt. Man saugt ab und kristallisiert aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel um.

Mono-2.4-dinitro-phenylhydrazone: Die methanol. oder äthanol. Lösung der *Dioxo-Verbindung* wird mit *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*-Lösung versetzt und kurze Zeit gekocht. Nach dem Kühlen wird abgesaugt, das Gemisch aus Mono- und Bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon mit wenig des jeweils angegebenen Lösungsmittels gekocht und heiß vom schwerer löslichen Bis-phenylhydrazon abfiltriert. Die beim Abkühlen des Filtrats ausgeschiedenen Kristalle des Mono-phenylhydrazons werden aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert.

9.19-Dioxo-tetraspiro 5.1.1.1.5.1.1.1]eicosan (XIII). — Aus 21 g *IX* und 20.4 ccm *Triäthylamin* in je 100 ccm absol. Benzol werden 11 g (65%) farblose Blättchen vom Schmp. 121° (aus Methanol) erhalten.

$C_{20}H_{28}O_2$ (300.4) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 79.93 H 9.32

Dioxim: Aus Butanol farblose Nadeln vom Schmp. 251—252° (Zers.).

$C_{20}H_{30}N_2O_2$ (330.5) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48 Gef. C 73.01 H 9.23 N 8.18

Mono-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Nadeln vom Schmp. 231° (aus Amylalkohol).

$C_{26}H_{32}N_4O_5$ (480.5) Ber. C 64.98 H 6.71 N 11.66 Gef. C 65.03 H 6.80 N 11.44

11.24-Dioxo-hexaspiro[5.1.1.1.1.1.5.1.1.1.1.1]hexacosan (XIV). — 8.5 g *Ib* und 9 ccm *Triäthylamin* in je 35 ccm absol. Benzol liefern 2.7 g (38%) farblose Nadeln vom Schmp. 151° (aus Äthanol).

$C_{26}H_{36}O_2$ (380.5) Ber. C 82.06 H 9.54 Gef. C 82.32 H 9.45

Dioxim: Aus wenig Pyridin farblose Nadeln vom Schmp. 238—239° (Zers.).

$C_{26}H_{38}N_2O_2$ (410.6) Ber. C 76.05 H 9.33 N 6.82 Gef. C 76.05 H 9.28 N 7.14

Mono-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Das Gemisch aus Mono- und Bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon wird mit wenig Propanol aufgekocht und noch heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten das Mono-phenylhydrazon ab, das nochmals aus Propanol umkristallisiert wird; gelbe Kristalle vom Schmp. 158°.

$C_{32}H_{40}N_4O_5$ (560.7) Ber. C 68.55 H 7.19 N 9.99 Gef. C 68.66 H 7.00 N 10.04

Bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Das bei der Darstellung des Mono-2.4-dinitro-phenylhydrazons auf dem Filter zurückbleibende Bis-Derivat wird aus Pyridin umkristallisiert; gelbe Nadeln vom Schmp. 282° (Zers.).

$C_{38}H_{44}N_8O_8$ (740.8) Ber. C 61.61 H 5.99 N 15.13 Gef. C 61.65 H 6.08 N 15.26

13.29-Dioxo-octaspiro[5.1.1.1.1.1.1.5.1.1.1.1.1.1]dotriacontan (XV). — Aus 12 g *IIf* in 42 ccm absol. Benzol + 20.5 ccm *Triäthylamin* in 80 ccm absol. Benzol werden 5.5 g (53%) farblose Schuppen oder Nadeln vom Schmp. 159° (aus Äthanol/Propanol = 2:1) erhalten.

$C_{32}H_{44}O_2$ (460.7) Ber. C 83.43 H 9.63 Gef. C 83.49 H 9.19

Dioxim: Aus wenig Pyridin farblose Kristalle vom Schmp. 256° (Zers.).

$C_{32}H_{46}N_2O_2$ (490.7) Ber. C 78.32 H 9.45 N 5.71 Gef. C 78.61 H 9.39 N 5.73

Mono-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Gelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 171° (aus Propanol).

$C_{38}H_{48}N_4O_5$ (640.8) Ber. C 71.22 H 7.55 N 8.74 Gef. C 71.36 H 7.61 N 8.73

15.34-Dioxo-decaspiro[5.1.1.1.1.1.1.1.1.1.5.1.1.1.1.1.1.1.1.1]-octatriacontan (XVI). — 13 g *IIIf* in 38 ccm absol. Benzol + 18.7 ccm *Triäthylamin* in 74 ccm absol. Benzol liefern 3.2 g (28%) farblose Nadeln vom Schmp. 179° (aus Propanol/Butanol = 2:1).

$C_{38}H_{52}O_2$ (540.8) Ber. C 84.39 H 9.69 Gef. C 84.43 H 9.63

Dioxim: Aus Pyridin farblose Kristalle vom Schmp. 270—271° (Zers.).

$C_{38}H_{54}N_2O_2$ (570.8) Ber. C 79.95 H 9.54 N 4.91 Gef. C 80.21 H 9.56 N 5.05

8.17-Dioxo-tetraspiro[4.1.1.1.4.1.1.1]octadecan (XVII). — Aus 18 g *X* in 150 ccm absol. Benzol + 25 ccm *Triäthylamin* in 75 ccm absol. Benzol werden 6 g (42%) farblose Schuppen vom Schmp. 91.5° (aus Methanol) erhalten.

$C_{18}H_{24}O_2$ (272.4) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.72 H 8.62

Dioxim: Aus Propanol farblose Kristalle vom Schmp. 231° (Zers.).

$C_{18}H_{26}N_2O_2$ (302.4) Ber. C 71.49 H 8.67 N 9.26 Gef. C 71.83 H 8.85 N 9.50

Mono-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Nadeln vom Schmp. 219° (aus Amylalkohol).

$C_{24}H_{28}N_4O_5$ (452.5) Ber. C 63.70 H 6.24 N 12.38 Gef. C 63.72 H 6.27 N 12.29

10.22-Dioxo-hexaspiro[4.1.1.1.1.1.4.1.1.1.1.1]tetracosan (XVIII). — 15 g *XI* und 15.8 ccm *Triäthylamin* in je 75 ccm absol. Benzol liefern 7.5 g (60.5%) farblose Blättchen vom Schmp. 116.5° (aus Äthanol).

$C_{24}H_{32}O_2$ (352.5) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.88 H 9.31

Dioxim: Aus Propanol farblose Kristalle vom Schmp. 237° (Zers.).

$C_{24}H_{34}N_2O_2$ (382.5) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32 Gef. C 75.43 H 8.84 N 7.68

Mono-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Nadeln vom Schmp. 155.5° (aus Äthanol).

$C_{30}H_{36}N_4O_5$ (532.6) Ber. C 67.65 H 6.81 N 10.52 Gef. C 67.77 H 6.73 N 10.78

12.27-Dioxo-octaspiro[4.1.1.1.1.1.1.4.1.1.1.1.1.1]triacontan (XIX). — Aus 13.5 g *IVb* und 11.8 ccm *Triäthylamin* in je 68 ccm absol. Benzol werden 5.2 g (45%) farblose Schuppen vom Schmp. 137° (aus Äthanol/Propanol = 2:1) erhalten.

$C_{30}H_{40}O_2$ (432.6) Ber. C 83.28 H 9.32 Gef. C 83.39 H 9.33

Dioxim: Aus Äthanol/Pyridin (1:1) farblose Nadeln vom Schmp. 249° (Zers.).

$C_{30}H_{42}N_2O_2$ (462.6) Ber. C 77.88 H 9.15 N 6.06 Gef. C 77.93 H 8.87 N 6.10

Mono-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Nadeln vom Schmp. 172.5° (aus wenig Propanol).

$C_{36}H_{44}N_4O_5$ (612.7) Ber. C 70.56 H 7.24 N 9.14 Gef. C 70.65 H 7.30 N 9.42

7.15-Dioxo-tetraspiro[3.1.1.1.3.1.1.1]hexadecan (XX). — 20 g *Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)-chlorid*[16] (XII) in 50 ccm absol. Benzol + 28 ccm *Triäthylamin* in 75 ccm absol. Benzol liefern nach dem Destillieren ($Sdp._{0.08}$ 98–103°; Schmp. 73–83°) und Umkristallisieren aus Petroläther (Kühlen mit Kohlensäureschnee) 11.8 g (76.5%) farblose Blättchen vom Schmp. 98°.

$C_{16}H_{20}O_2$ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.68 H 8.56

Dioxim: Aus Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 242–247° (Zers.).

$C_{16}H_{22}N_2O_2$ (274.3) Ber. C 70.04 H 8.08 N 10.21 Gef. C 69.99 H 8.11 N 10.35

Mono-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Nadeln vom Schmp. 173° (aus Äthanol).

$C_{22}H_{24}N_4O_5$ (424.4) Ber. C 62.25 H 5.70 N 13.20 Gef. C 62.49 H 5.83 N 12.60

Tetrathia-spirane

Allgemeine Vorschrift: Die *Dioxo-spirane* werden mit der jeweils angegebenen Menge *Dithioäthylenglykol* vermengt und danach mit BF_3-ätherat versetzt. Der verschlossene Kolben wird kräftig geschüttelt, wobei sich die Mischung unter Erwärmung orange färbt. Man läßt 12 Stdn. stehen, saugt die abgeschiedenen Kristalle ab und kristallisiert aus dem angegebenen Lösungsmittel um.

1.4.16.19-Tetrathia-hexaspiro[4.0.1.5.1.0.4.0.1.5.1.0]octacosan (XXI). — 10.3 g *XIII*, 14.7 ccm *Dithioäthylenglykol* und 10 ccm *BF_3-ätherat* geben 5 g (32%) farblose Nadeln vom Schmp. 168° (aus Propanol).

$C_{24}H_{36}S_4$ (452.8) Ber. C 63.66 H 8.01 S 28.32 Gef. C 63.86 H 8.12 S 28.08

[16] S. Billenstein, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg 1962.

1.4.19.22-Tetrathia-octaspiro[4.0.1.1.5.1.1.0.4.0.1.1.5.1.1.0]tetratriacontan (XXII). — Aus 2 g *XIV*, 1.07 ccm *Dithioäthylenglykol* und 2 ccm BF_3-*ätherat* werden 1.2 g (42.5%) farblose Nadeln vom Schmp. 105° (aus Propanol) erhalten.

$C_{30}H_{44}S_4$ (532.9) Ber. C 67.61 H 8.32 S 24.06 Gef. C 67.61 H 8.30 S 24.00

1.4.22.25-Tetrathia-decaspiro[4.0.1.1.1.5.1.1.1.0.4.0.1.1.1.5.1.1.1.0]tetracontan (XXIII). — 2.5 g *XV*, 1.36 ccm *Dithioäthylenglykol* und 6.8 ccm BF_3-*ätherat* geben 2.4 g (72%) farblose Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 174° (aus Butanol/Amylalkohol = 1 : 1).

$C_{36}H_{52}S_4$ (613.0) Ber. C 70.53 H 8.55 S 20.92 Gef. C 70.75 H 8.53 S 20.67

1.4.25.28-Tetrathia-dodecaspiro[4.0.1.1.1.1.5.1.1.1.1.0.4.0.1.1.1.1.5.1.1.1.1.0]hexatetracontan (XXIV). — 1.53 g *XVI*, 0.7 ccm *Dithioäthylenglykol* und 3.5 ccm BF_3-*ätherat* liefern 1.2 g (62%) farblose Nadeln vom Schmp. 149° (aus Butanol/Propanol = 1 : 1).

$C_{42}H_{60}S_4$ (693.2) Ber. C 72.77 H 8.73 S 18.50 Gef. C 72.85 H 8.56 S 18.74

1.4.15.18-Tetrathia-hexaspiro[4.0.1.4.1.0.4.0.1.4.1.0]hexacosan (XXV). — Aus 5.5 g *XVII*, 4.5 ccm *Dithioäthylenglykol* und 30 ccm BF_3-*ätherat* werden 2.5 g (29.5%) farblose Nadeln vom Schmp. 130° (aus Propanol) erhalten.

$C_{22}H_{32}S_4$ (424.7) Ber. C 62.21 H 7.59 S 30.20 Gef. C 62.03 H 7.37 S 30.39

1.4.18.21-Tetrathia-octaspiro[4.0.1.1.4.1.1.0.4.0.1.1.4.1.1.0]dotriacontan (XXVI). — 3 g *XVIII*, 2.12 ccm *Dithioäthylenglykol* und 10 ccm BF_3-*ätherat* liefern 2 g (46.5%) farblose Nadeln vom Schmp. 105° (aus Äthanol).

$C_{28}H_{40}S_4$ (504.9) Ber. C 66.61 H 7.99 S 25.40 Gef. C 66.84 H 8.02 S 25.22

1.4.21.24-Tetrathia-decaspiro[4.0.1.1.1.4.1.1.1.0.4.0.1.1.1.4.1.1.1.0]octatriacontan (XXVII). 2 g *XIX*, 1.15 ccm *Dithioäthylenglykol* und 8 ccm BF_3-*ätherat* geben 1.3 g (48%) farblose Blättchen vom Schmp. 94.5° (aus Aceton).

$C_{34}H_{48}S_4$ (585.0) Ber. C 69.80 H 8.27 S 21.92 Gef. C 69.78 H 8.09 S 21.78

8.11.20.23-Tetrathia-hexaspiro[3.1.0.4.0.1.3.1.0.4.0.1]tetracosan (XXVIII). — Aus 11.8 g *XX*, 12.1 ccm *Dithioäthylenglykol* und 50 ccm BF_3-*ätherat* erhält man 4 g (21%) farblose Nadeln vom Schmp. 103° (aus Äthanol/Propanol = 2 : 1).

$C_{20}H_{28}S_4$ (396.7) Ber. C 60.55 H 7.12 S 32.33 Gef. C 60.71 H 7.11 S 32.27

Oligo- und Polyspiran-kohlenwasserstoffe

Allgemeine Vorschrift: Die *Tetrathia-spirane* werden in Benzol + Äthanol mit der angegebenen Menge dickflüssiger methanol. Suspension von *Raney-Nickel* versetzt und 16—20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach kurzem Stehenlassen wird die überstehende Lösung noch heiß filtriert, der im Kolben verbliebene Nickelrückstand 5mal mit Benzol aufgekocht und die Benzollösung jeweils nach dem Absitzen des Nickels warm abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemischs bleibt der gewünschte Kohlenwasserstoff zurück, der durch Destillation bzw. Umkristallisation aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel gereinigt wird.

Tetraspiro[5.1.1.1.5.1.1.1]eicosan (XXIX). — 1.5 g *XXI*, 40 ccm Benzol, 30 ccm Äthanol und 40 ccm *Raney-Nickel*-Suspension geben nach fünfmaligem Auskochen mit je 50 ccm Ben-

zol 0.54 g (60%) farblose Schuppen vom $Sdp._{0.05}$ 120—122° (Schmp. 49°). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton liegt der Schmp. bei 52.5°.

$C_{20}H_{32}$ (272.5) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.96 H 11.68

Hexaspiro[5.1.1.1.1.5.1.1.1.1]hexacosan (XXX). — 0.78 g *XXII*, 18 ccm Benzol, 12 ccm Äthanol und 18 ccm *Raney-Nickel*-Suspension geben nach fünfmaligem Auskochen mit je 30 ccm Benzol 0.2 g (39%) farblose Nadeln vom Schmp. 79.5° (2mal aus Äthanol).

$C_{26}H_{40}$ (352.6) Ber. C 88.56 H 11.44 Gef. C 88.44 H 11.54 Mol.-Gew. 335.0

Octaspiro[5.1.1.1.1.1.1.5.1.1.1.1.1.1]dotriacontan (XXXI). — 1.2 g *XXIII*, 20 ccm Benzol, 7 ccm Äthanol und 19.6 ccm *Raney-Nickel*-Suspension liefern nach fünfmaligem Auskochen mit je 35 ccm Benzol 0.5 g (59.5%) farblose Nadeln vom Schmp. 103—104° (aus Äthanol/Propanol = 1 : 1).

$C_{32}H_{48}$ (432.7) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.51 H 11.32

Decaspiro[5.1.1.1.1.1.1.1.1.5.1.1.1.1.1.1.1.1]octatriacontan (XXXII). — 1.1 g *XXIV*, 20 ccm Benzol und 16 ccm *Raney-Nickel*-Suspension liefern nach fünfmaligem Auskochen mit je 20 ccm Benzol 0.4 g (49%) farblose Blättchen vom Schmp. 138—140° (aus Propanol).

$C_{38}H_{56}$ (512.8) Ber. C 88.99 H 11.01 Gef. C 89.06 H 11.09 Mol.-Gew. 511.0

Tetraspiro[4.1.1.1.4.1.1.1]octadecan (XXXIII). — 2 g *XXV*, 60 ccm Benzol, 45 ccm Äthanol und 59 ccm *Raney-Nickel*-Suspension geben nach fünfmaligem Auskochen mit je 50 ccm Benzol 0.8 g (70%) farbloses Öl vom $Sdp._{0.05}$ 84°.

$C_{18}H_{28}$ (244.4) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.33 H 11.59

Hexaspiro[4.1.1.1.1.1.4.1.1.1.1.1]tetracosan (XXXIV). — 1.7 g *XXVI*, 41 ccm Benzol, 30 ccm Äthanol und 41 ccm *Raney-Nickel*-Suspension liefern nach fünfmaligem Auskochen mit je 35 ccm Benzol 0.8 g (73%) farblose Blättchen vom Schmp. 61° (aus Aceton).

$C_{24}H_{36}$ (324.5) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.80 H 11.19

Octaspiro[4.1.1.1.1.1.1.1.4.1.1.1.1.1.1.1]triacontan (XXXV). — Aus 1.3 g *XXVII*, 22.5 ccm Benzol, 7 ccm Äthanol und 22.5 ccm *Raney-Nickel*-Suspension werden nach fünfmaligem Auskochen mit je 20 ccm Benzol 0.5 g (56%) farblose Schuppen vom Schmp. 107—108° (aus Aceton oder Äthanol/Propanol = 2 : 1) erhalten.

$C_{30}H_{44}$ (404.6) Ber. C 89.04 H 10.96 Gef. C 89.01 H 11.21

Tetraspiro[3.1.1.1.3.1.1.1]hexadecan (XXXVI). — 4 g *XXVIII*, 100 ccm Benzol, 30 ccm Äthanol und 100 ccm *Raney-Nickel*-Suspension liefern nach fünfmaligem Auskochen mit je 60 ccm Benzol 1.3 g (59.5%) farbloses Öl vom $Sdp._{0.3}$ 78°.

$C_{16}H_{24}$ (216.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.80 H 11.20 Mol.-Gew. 234.5

L e b e n s l a u f

Am 26. Januar 1931 wurde ich, Kurt Geibel, als Sohn des Baumeisters Otto Geibel und dessen Ehefrau Luise, geb. Battran, in Stuttgart-Bad Cannstatt geboren. Nach 4-jähriger Grundschulzeit trat ich 1941 in die Zeppelin-Oberschule Stuttgart ein, an der ich 1950 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1951 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen, wo ich am 19. Juli 1957 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 16. Mai 1961 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte.